ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

NASCIRENDER BLAUSÄURE

AUF DEN

ACETBERNSTEINSÄUREESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

AN DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTAET DER UNIVERSITAET WUERZBURG

EINGEREICHT VON

CARL RACH

AUS

HÖCHST AM MAIN.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI.

1885.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *Wislicenus*, in dessen Laboratorium ich vorliegende Arbeit ausgeführt habe, für die mir in so reichem Maasse geleistete Unterstützung und für das mir gezeigte Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn Dr. *C. A. Bischoff*, Privatdozent an hiesiger Universität und erster Assistent im Laboratorium, danke ich für das meinen chemischen Arbeiten geschenkte Interesse und für die mir ertheilten vorzüglichen Rathschläge recht herzlich.

Die Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren geben mit Cyanwasserstoffsäure direkt Additionsprodukte. Letztere werden in der Weise entstanden gedacht, dass der Wasserstoff der Blausäure mit dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff sich zur Hydroxylgruppe vereinigt und das Cyanradikal durch die so frei gewordene Valenz an den Kohlenstoff sich anlagert, dass also

$$H-C=O \quad \text{in} \quad H-C<^{OH}_{CN}$$

$$>C=O \quad \text{in} \quad >C<^{OH}_{CN}$$

übergeht.

Der Cyancomplex wird beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren in der Weise verändert, dass hieraus unter Wasseraufnahme ein Säureamid, oder aber unter gleichzeitiger Ammoniakabspaltung eine Carbonsäure entsteht.

$$>C<^{OH}_{CN} + H_2O = >C<^{OH}_{CONH_2}$$

$$>C<^{OH}_{CN} + 2H_2O = >C<^{OH}_{COOH} + NH_3$$

Der Acetessigester besitzt als Ester einer Ketonsäure auch die Eigenschaft sich mit Blausäure zu vereinigen und diese benutzte bereits *Morris*[1]) im hiesigen Laboratorium zur Darstellung der α-Methylhydroxysuccinsäure.

---

[1]) Journal of the Chemical Society 1880.

Während aber bei den erwähnten Verbindungen die Blausäureanlagerung relativ leicht vor sich geht und schon bei Anwendung wässriger Blausäure stattfindet, scheint dies bei substituirten Acetessigestern nicht der Fall zu sein.

Schon vor mir unterwarf Herr *Schwedes* den Acetbernsteinsäureester der Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und fand, dass ersterer mit letzterer im wasserfreien Zustande im zugeschmolzenen Rohr bei 150° C. nur schwierig eine Verbindung liefert und dass man, um zu einer solchen zu gelangen, gezwungen ist Blausäure im nascirenden Zustande [1]) anzuwenden. Diese Methode habe ich in modifizirter Form zur Darstellung des Cyanhydrins des Acetbernsteinsäureesters benutzt. Letzteres hatte *Schwedes* schon in Händen und war auch durch Verseifen zu einer neuen dreibasischen Säure gelangt, hatte die Untersuchung aber nicht zum Abschluss gebracht.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. *Wislicenus* nahm ich daher die Arbeit wieder auf.

Darstellung des Acetbernsteinsäureesters.

Der Acetbernsteinsäureester wurde nach der von *Conrad* [2]) angegebenen Methode aus Acetessigester dargestellt und wiederholt folgende Mengen verarbeitet:

9,2 gr Natrium
150 „ Alkohol
52 „ Acetessigester
125 „ Monochloressigester.

Das Gemisch reagirte nach ungefähr zweistündigem Kochen am Rückflusskühler neutral. Nachdem der Alkohol abdestillirt war, wurde der Acetbernsteinsäureester mit Wasser

---

[1]) Vergl. *Wislicenus* und *Urech* Annalen 164 pag. 256.

[2]) Annalen 188 pag. 218.

gefällt, getrocknet und destillirt. Derselbe ging unzersetzt bei 250—260° C. über.

Darstellung des Cyanhydrins des Acetbernsteinsäureesters.

$$CH_3—\underset{\underset{CN}{|}}{COH}—\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{CH}—CH_2—COOC_2H_5$$

$^1/_{10}$ Aequivalent des Esters = 21,6 gr werden mit dem Fünffachen der berechneten Menge reinen Cyankaliums = 32,5 gr und der zu deren Zersetzung nothwendigen Quantität concentrirter Salzsäure verarbeitet. Man löst den Ester in Aether, fügt die ätherische Lösung zu dem mit Wasser angefeuchteten Cyankalium und lässt aus einem Tropftrichter langsam und regelmässig die Säure zutreten. Es ist bei der Darstellung des Cyanhydrins vortheilhaft, in kleinen Mengen zu arbeiten, am besten in einem System von Kolben. Währt der Prozess zu lange, so entstehen braunschwarze Substanzen, die raschem Arbeiten äusserst hinderlich sind. Fügt man die Salzsäure tropfenweise und regelmässig zu, so gelingt die Blausäureanlagerung sehr gut und ist es nicht einmal nothwendig, den Kolbeninhalt mit Eiswasser zu kühlen, wie ich es ursprünglich gethan hatte. Ist alles Cyankalium zersetzt, so wird die ätherische Lösung des gebildeten Cyanhydrins von der wässrigen Chlorkaliumlösung geschieden und abdestillirt, wobei das Cyanhydrin als dickflüssiges, braunes, stark nach Blausäure riechendes Oel zurückbleibt. Im Exsiccator verändert es sein Aussehen nicht, gibt aber Blausäure ab. Beim Versuche dasselbe zu destilliren, zersetzt es sich unter stürmischer Cyanyasserstoffentwickelung. Es lag auf der Hand, dass sich das Cyanhydrin des Acetbernsteinsäureesters nicht zur Analyse eigne und man dasselbe rasch weiter verarbeiten müsse.

Verseifung des Cyanhydrins.

Zur Weiterverarbeitung des Cyanhydrins auf die entsprechende Säure, ist es nun nicht rathsam, die ätherische Lösung vom Aether zu befreien, da das Abdestilliren des Aethers mit einer geringen Zersetzung des Cyanhydrins verknüpft ist, sondern man giesst dieselbe direkt in das dreifache Volumen concentrirter Salzsäure. Nach ziemlich kurzer Zeit scheiden sich reichliche Mengen von Chlorammonium ab und nach Verlauf eines Tages hat sich das Flüssigkeitsgemisch zu einem Salmiakbrei umgewandelt. Diesem Vorgange dürfte folgende Reaktion zu Grunde liegen:

$$\begin{array}{l} CH_3-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{COH}}-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad + HCl + 2\,H_2O = \\ CH_3-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{COH}}-\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad + NH_4Cl. \end{array}$$

Aus dem Cyanhydrin des Acetbernsteinsäureesters war eine Esterhydroxysäure geworden und um die dreibasische Hydroxysäure zu erhalten, musste jene verseift werden. Zu diesem Zwecke wurde die salzsaure Lösung obiger Estersäure mit Aether wiederholt ausgeschüttelt und das erhaltene tiefbraune Oel mit überschüssigem Kali gekocht. Die Verseifung ist nach zweistündigem Erhitzen im Wasserbad vollendet. Man neutralisirt mit Essigsäure und erhält auf Zusatz von Bleiacetat ein schwer lösliches, voluminöses, weisses Bleisalz; dasselbe wird gut ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Vom ausgefallenen Schwefelblei wird abfiltrirt und dasselbe wiederholt mit grösseren Quantitäten von Wasser ausgekocht; die vereinigten Filtrate werden dann eingedampft. Man erhält einen stark sauren, braunen Syrup, der nach kurzem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrt. Die erhaltene

Krystallmasse ist leicht in Wasser, schwer in Aether löslich und wird zweckmässig aus letzterem umkrystallisirt. Man erhält aus Aether schöne, weisse Krystalle, die jetzt aus concentrirter wässriger Lösung in sternförmig gruppirten Nädelchen oder Prismen anschiessen. Einen eigentlichen Schmelzpunkt zeigen diese Krystalle nicht; auch bei häufig umkrystallisirten Proben wurde stets bei ungefähr 160° ein Weichwerden der Substanz im Schmelzröhrchen beobachtet, eine Erscheinung, die sich alsbald aufklären sollte. Bei 168° C. waren reine Proben vollständig geschmolzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0,1853 gr Substanz gaben 0,0750 gr H_2O; 0,3037 gr CO_2
0,1982 „ „ „ 0,0821 „ „ ; 0,3248 „ „
0,1683 „ „ „ 0,0650 „ „ ; 0,2760 „ „

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_7H_8O_6$
C	44,70	44,65	44,72	44,68%
H	4,49	4,60	4,29	4,26 „
O	—	—	—	—

Die gefundenen Zahlen ergeben eine Verbindung von der empirischen Formel $C_7H_8O_6$.

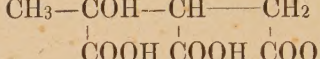
Die im Vorhergehenden ausgeführte Verseifung lässt sich durch folgende Gleichung versinnbildlichen:

$$\begin{array}{lcl} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ C{<}^{OH}_{COOH} & + KOH & C{<}^{OH}_{COOK} + H_2O \\ | & & | \\ CH{-}COOC_2H_5 & + KOH = & CH{-}COOK + 2\,C_2H_5OH \\ | & & | \\ CH_2{-}COOC_2H_5 & + KOH & CH_2{-}COOK \end{array}$$

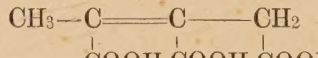
Man hatte auf die durch Verseifen des Cyanhydrins mit concentrirter Salzsäure erhaltene Esterhydroxysäure wässriges Kali einwirken lassen, durch diesen Prozess mussten die noch vorhandenen Aethoxygruppen eliminirt werden und das dreibasische Kaliumsalz einer Hydroxysäure resul-

tiren. Aus dem Kaliumsalz ergibt sich als empirische Formel für die Säure aber der Ausdruck $C_7H_{10}O_7$; dieser letztere steht zu der erhaltenen Verbindung $C_7H_8O_6$ in naher Beziehung, denn er ist um H_2O reicher. Die nächste Frage wäre also die, wie ist der aus dem Molekul erfolgte Wasseraustritt zu erklären?

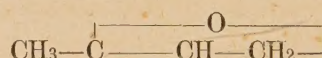
Die aus dem Kaliumsalz freigemachte Säure musste auf Grund ihrer synthetischen Bildung folgendermassen constituirt sein:



Die Analyse weist auf eine um H_2O ärmere Verbindung hin. War die Hydroxylgruppe mit dem ihm benachbarten Wasserstoffatom ausgetreten, so musste die Struktur der erhaltenen Verbindung



sein. Hatte sich die Carboxyl- und Hydroxylgruppe am Wasseraustritt betheiligt, so musste nach dem von *Fittig*[1]) ausgebildeten Begriff über *Laktone*, in der neuen Verbindung eine zweibasische Laktonsäure vorliegen und deren Zusammensetzung folgender Formel entsprechen:



Die sich hier aufwerfende Frage konnte jedenfalls durch die Bestimmung der Basicität der Verbindung $C_7H_8O_6$ und Untersuchung ihrer Salze beantwortet werden. Eine ungesättigte dreibasische Säure musste relativ leicht durch Neutralisiren oder Kochen mit Carbonaten dreibasische Salze liefern, während ein Laktonring nur durch Erhitzen

[1]) Annalen 208 pag. 111.

mit Alkalihydraten, dagegen durch Kochen mit Carbonaten nicht gelöst werden konnte.

Basicität von $C_7H_8O_6$.

Die Basicitätsbestimmungen wurden mit $^1/_2$ Normalkalilauge und $^1/_2$ Normalsalzsäure[1]) ausgeführt.

I. Versuch[2]).

1,8102 gr verbrauchten	39,80 ccm $^1/_2$ Norm. KOH
Zum Zurücktitriren erforderlich	0,80 „ „ „ HCl
Effektiver Verbrauch	39,00 ccm $^1/_2$ Norm. KOH

Für ein zweibasisches Kaliumsalz der Verbindung $C_7H_8O_6$ sind erforderlich 38,52 ccm $^1/_2$ Norm. KOH.

II. Versuch.

1,3455 gr erforderten bis zur intensiven Rothfärbung von Phenolphtaleïn

29,30 ccm $^1/_2$ Norm. KOH

27,15 „ „ „ „ wurden noch hinzugegeben und längere Zeit zum Kochen erhitzt und nun mit $^1/_2$ Norm. HCl zurücktitrirt.

56,45 ccm $^1/_2$ Norm. KOH

13,30 „ „ „ HCl

43,15 ccm $^1/_2$ Norm. KOH = effektiver Verbrauch.

Ein zweibasisches Kaliumsalz der Verbindung $C_7H_8O_6$ erfordert 28,63 ccm $^1/_2$ Norm. KOH; ein dreibasisches Salz 42,94 ccm $^1/_2$ Norm. KOH. Somit war es klar, dass erst beim Erhitzen die Bildung eines dreibasischen Salzes erfolgt; durch Behandeln mit $^1/_2$ Norm KOH in der Kälte entsteht nur ein zweibasisches Kaliumsalz.

Um die Basicität von $C_7H_8O_6$ weiter zu studiren wurden einige Salze dargestellt:

---

[1]) Die Normalsalzsäure war mit reinem Na_2CO_3 hergestellt und wurde ihr Chlorgehalt mit $AgNO_3$ controlirt.

[2]) Der Versuch wurde in der Kälte ausgeführt und als Indicator Phenolphtaleïn benutzt.

Bariumsalz $C_7H_6O_6Ba$. Eine Portion der aus Wasser und Aether umkrystallisirten Säure wurde in Wasser gelöst und Bariumcarbonat im Ueberschuss eingetragen. Nach längerem Erwärmen wurde filtrirt und die wässrige Lösung eingedampft. Im Vacuum erhielt man nach längerem Stehen die neutral reagirende Bariumverbindung als glasige, amorphe Masse.

0,9053 gr Bariumsalz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,6623 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,3894 gr Ba.

Berechnet für $C_7H_6O_6Ba$	Gefunden
42,41% Ba.	43,01% Ba.

Die entstandene Bariumverbindung ist demgemäss ein zweibasisches Salz.

Calciumsalz $C_7H_6O_6Ca$. Diese Verbindung wurde analog der vorhergehenden mit chemisch reinem Calciumcarbonat dargestellt; sie bildet ein weisses amorphes Pulver, das in Wasser leicht löslich ist.

0,1980 gr Calciumsalz gaben beim Glühen 0,0500 gr CaO entsprechend 0,0357 gr Ca.

Berechnet für $C_7H_6O_6Ca$	Gefunden
17,70% Ca.	18,03% Ca.

Calciumsalz $(C_7H_7O_7)_2Ca_3$. Eine Portion der Säure wurde längere Zeit mit Kalkmilch gekocht, die wässrige Lösung filtrirt und eingedampft. Schon auf dem Wasserbad scheidet sich die Calciumverbindung, abweichend von der vorhergehend besprochenen, als weisses, amorphes Pulver ab, das in ganz trockenem Zustande in Wasser schwer löslich ist.

0,1332 gr Calciumsalz gaben 0,1005 gr $CaSO_4$, entsprechend 0,0296 gr Ca.

Berechnet für $2(C_7H_7O_7)Ca_3$	Gefunden
22,81% Ca.	22,22% Ca.

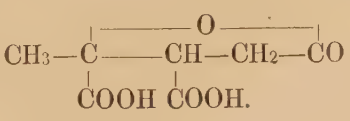
Bariumsalz $(C_7H_7O_7)_2Ba_3$. Wird die reine Säure mit der zur vollständigen Sättigung hinreichenden Menge Normalkalilauge versetzt, längere Zeit gekocht und dann Chlorbariumlösung hinzugegeben, so fällt ein amorphes, weisses Pulver aus, das bei der Analyse folgenden Werth für Barium liefert:

0,2845 gr Bariumsalz gaben 0,2415 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,1419 gr Ba.

Berechnet für $2(C_7H_7O_7)Ba_3$	Gefunden
50,30% Ba.	49,90% Ba.

Ausser den beschriebenen Salzen wurden noch zwei- und dreibasische Silbersalze dargestellt, dieselben sind leicht veränderlich und amorph; überhaupt gelang es nicht, Salze von deutlich krystallinischer Beschaffenheit zu erhalten.

Aus den Basicitätsbestimmungen erhellt wohl zur Genüge, dass die Verbindung $C_7H_8O_6$ als eine Laktonsäure zu betrachten ist. Die grundlegenden Fittig'schen Arbeiten[1]) über Laktone haben gezeigt, dass in chemischen Verbindungen die Tendenz der Laktonbildung hauptsächlich dort stark hervortritt, wo eine Hydroxylgruppe von einer Carboxylgruppe durch drei Kohlenstoffatome getrennt ist, oder mit andern Worten, wo sich beide zu einander in der γ-Stellung befinden. Die Constitution von $C_7H_8O_6$ kann somit wohl keine andere sein, als folgende:



[1]) Annalen 208 pag. 111.

Ich habe diese Verbindung mit dem Namen β-γ-**Dicarboxy-γ-Valerolacton** belegt, da dieselbe als Valerolacton aufgefasst werden kann, in welchem zwei Wasserstoffatome in der β- und γ-Stellung durch Carboxylgruppen vertreten sind.

Trockne Destillation des β-γ-Dicarboxy-γ-Valerolactons.

Bei der Prüfung des β-γ-Dicarboxy-γ-Valerolactons auf dem Platinblech auf seine Reinheit, glaubte ich regelmässig einen an Bernsteinsäure erinnernden Geruch wahrzunehmen; die auftretenden Zersetzungsprodukte reizten stark zum Husten; ich hielt es für leicht möglich, dass die Laktonsäure unter dem Einfluss höherer Temperatur zerfallen könne in Kohlensäure, Aldehyd und Bernsteinsäureanhydrid ungefähr folgendermassen

$$C_7H_8O_6 = CO_2 + C_2H_4O + C_4H_4O_3.$$

Es wurde nun in dieser Richtung ein Versuch ausgeführt. Die Laktonsäure wurde in einem Fraktionskölbchen im Oelbade einer Temperatur von über 200° C. ausgesetzt. Das Kölbchen stand mit einer Vorlage und diese durch ein längeres Rohr mit einer U-Röhre in Verbindung, welche eine kleinere Quantität Wasser enthielt und mit Eis gut gekühlt wurde, um den etwa entstehenden Aldehyd aufzufangen. An die U-Röhre schloss sich noch ein kleiner mit Barytwasser gefüllter Kugelapparat an, welcher zum Nachweise der Kohlensäure dienen sollte. Bei ca. 170° C. Oelbadtemperatur beginnt der Inhalt im Kölbchen unter Gasentwickelung zu schmelzen und alsbald entsteht im Kugelapparate ein dicker Niederschlag von Bariumcarbonat. Bei 240° C. beginnt dann die Flüssigkeit im Kölbchen lebhaft zu sieden, es geht Wasser und ein Oel über, das in der Vorlage bald zu einer blättrig-krystallinischen Masse erstarrt. Das Wasser in der U-Röhre wurde geprüft, ent-

hielt aber keine Spur Aldehyd, denn ammoniakalische Silberlösung wurde nicht reduzirt. Das erhaltene feste Destillationsprodukt krystallisirte aus Alkohl in grossen Tafeln, deren Aussehen, sowie ihr bei 95° C. liegender Schmelzpunkt und ihre ziemlich leicht erfolgende Lösung in Natriumcarbonat es zweifellos machten, dass kein Bernsteinsäureanhydrid, sondern eine andere chemische Verbindung vorliegen musste. In heissem Wasser war der Körper ziemlich löslich und schied sich beim Erkalten in Form perlmutterglänzender Blättchen wieder ab. Aether erwies sich als vorzügliches Lösungsmittel und konnte man die Verbindung hieraus in Form sehr regelmässiger, vierseitiger Tafeln erhalten. Zur Analyse wurde aus Wasser umkrystallisirte Substanz angewandt.

0,1570 gr Substanz gaben 0,0685 gr H_2O u. 0,3301 gr CO_2
0,1395 „ „ „ 0,0580 „ „ „ 0,2927 „ „

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	$C_6H_6O_3$
C	57,34	57,21	57,14%
H	4,85	4,62	4,76 „
O	—	—	—

Aus den erhaltenen analytischen Daten leitet sich die Formel $C_6H_6O_3$ ab. Diese lässt sich zu der Laktonsäure in nahen genetischen Zusammenhang bringen. Sie ergibt sich aus derjenigen der letzteren durch Subtraktion der Elemente von je 1 Molekul Kohlensäure und Wasser.

$$C_7H_8O_6 = CO_2 + H_2O + C_6H_6O_3.$$

Bei dem Destillationsversuch war in dem Fraktionskölbchen so gut wie kein Rückstand geblieben. Die Bildung der Verbindung $C_6H_6O_3$ musste daher quantitativ aus der Laktonsäure erfolgen, und um dieses nachzuweisen, sollte die sich abspaltende Kohlensäure quantitativ bestimmt werden.

Die Substanz $C_7H_8O_6$ wurde wieder in einem Kölbchen im Oelbade erhitzt; an das Kölbchen reihte sich eine Vor-

lage, hieran zwei Liebig'sche Kugelapparate, von denen der erste concentrirte Schwefelsäure, der zweite concentrirte Kalilauge enthielt, den Abschluss machte ein Natronkalkrohr. Mittels eines Gasometers war man im Stande, Luft durch den ganzen Apparat zu drücken.

I. Versuch.

1,4 gr Laktonsäure lieferten	0,2773 gr	CO_2
Theoretisch waren erforderlich	0,3277 „	„
Differenz	0,0504 gr	CO_2

II. Versuch.

1,4095 gr Laktonsäure lieferten	0,3203 gr	CO_2
Theoretisch waren erforderlich	0,3298 „	„
Differenz	0,0095 gr	CO_2

Beim zweiten Versuch wurde die Temperatur des Oelbades längere Zeit zwischen 180° und 190° erhalten und war die ruhiger verlaufene Reaktion der Grund für das bessere Resultat. Aus den beiden Versuchen geht hervor, dass die Bildung des Körpers $C_6H_6O_3$ glatt und quantitativ aus der Laktonsäure erfolgt. An die Erklärung der Bildungsweise musste sich die Ermittlung seiner Constitution anschliessen.

Im Vorhergehenden war eine Eigenschaft der Verbindung $C_6H_6O_3$ erwähnt, die einen Aufschluss über ihre Natur liefern konnte, nämlich ihre Löslichkeit in Natriumcarbonat, dadurch war dieselbe als Säure charakterisirt. Versuche zur Feststellung der Basicität ergaben, dass $C_6H_6O_3$ befähigt ist, zwei Aequivalent Basis aufzunehmen und damit neutrale Salze zu bilden.

1) 0,6108 gr brauchten zur Sättigung 19,00 ccm ½ Norm. KOH
2) 0,8542 „ „ „ „ 28,00 „ „ „ „
Theoretisch nothwendig für 1 = 19,39 „ „ „ „
„ „ „ 2 = 27.12 „ „ „ „
zur Bildung eines zweibasischen Salzes.

Die Fähigkeit der Bildung zweibasischer Salze war somit erkannt und es war von Interesse, einige dieser Salze genauer kennen zu lernen.

Silbersalz. Das Silbersalz entstand durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat als weisser Niederschlag. Es wurde auf dem Filter abgesaugt, gut ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. In viel heissem Wasser löst sich das Silbersalz und erst nachdem die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen eingedampft ist, beginnt seine Ausscheidung in Gestalt kleiner, feiner, weisser Nädelchen.

Die Analyse lieferte folgende Werthe:

0,2095 gr Silbersalz gaben 0,0305 gr H_2O; 0,1557 gr CO_2 und 0,1260 gr Ag.

0,3053 gr Silbersalz gaben 0,0475 gr H_2O; 0,2270 gr CO_2 und 0,1843 gr Ag.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_6O_4Ag_2$
C	20,27	20,28	20,11%
H	1,62	1,73	1,68 „
O	—	—	— „
Ag	60,15	60,37	60,34 „

Durch die Analyse war festgestellt, dass das Silbersalz sich von einer Säure $C_6H_8O_4$ ableiten muss. Mit der Salzbildung war also bei $C_6H_6O_3$ eine vorausgehende Wasseraufnahme verbunden.

Bariumsalz. Das Bariumsalz wurde aus dem Kaliumsalz durch Umsetzung mit Chlorbariumlösung hergestellt. Es fällt in Form weisser, feiner Nädelchen, welche aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Wie das Silbersalz und das gleich zu besprechende Calciumsalz, erfordert das Bariumsalz zur Lösung eine grosse Masse Wasser; dampft man ein, so scheidet sich erst nachdem das Lösungs-

mittel auf ein unbedeutendes Volum gebracht worden ist, das Bariumsalz wieder aus. In dem Salze wurden Krystallwasser- und Metallbestimmungen vorgenommen:

0,4763 gr Bariumsalz verloren bei 100 – 120° 0,1350 gr H_2O.

Berechnet für $C_6H_6O_4Ba + {}^1/_2$ aq.	Gefunden
H_2O = 3,12%	2,83%

0,4628 gr krystallwasserfreies Salz gaben 0,3850 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,2264 Ba.

Berechnet für $C_6H_6O_4Ba$	Gefunden
Ba = 49,11%	48,92%.

Calciumsalz. Das Calciumsalz wurde analog dem Bariumsalz mit Chlorcalciumlösung dargestellt. Es wird selbst von heissem Wasser schwer aufgenommen, und die im Vacuum verdampfte Lösung scheidet durchsichtige Prismen ab.

0,2915 gr Calciumsalz verloren 0,0275 gr H_2O und gaben 0,2032 gr $CaSO_4$ entsprechend 0,0598 Ca.

Berechnet für $C_6H_6O_4Ca + 1$ aq.	Gefunden
H_2O = 9,00%	9,43%
Ca = 20,00 „	20,52 „

In welcher Beziehung stand nun der Körper $C_6H_6O_3$ zu $C_6H_8O_4$, von dem die Salze derivirend gedacht werden mussten; war es ein Lakton, war es das Anhydrid einer zweibasischen Säure?

Um dieser Frage näher zu treten, liess ich Kohlensäure auf eine wässrige Lösung des besprochenen Bariumsalzes einwirken. Hatte man es mit einem Lakton zu thun, so war ein Niederschlag von Bariumcarbonat zu erwarten, da aus Salzen von γ-Oxysäuren schon durch Kohlensäure Laktone gebildet werden. Aus der wässrigen Lösung des

Bariumsalzes wurde indes kein Bariumcarbonat ausgefällt, die Kohlensäure war vielmehr ganz ohne Wirkung auf dasselbe, denn in dem aus der Lösung krystallisirt zurückerhaltenen Salze gab eine Metallbestimmung das gleiche Resultat wie früher.

0,2065 gr krystallwasserfreies Bariumsalz gab 0,1725 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,1014 gr Ba.

Berechnet für $C_6H_6O_4Ba$	Gefunden
Ba = 49,11%	49,10%.

Durch den letzten Versuch war die Existenz eines laktonartigen Körpers unwahrscheinlich geworden; die Salze allein waren zur Feststellung der Natur des Körpers $C_6H_6O_3$ unzureichend und so musste diese wohl aus anderen Derivaten erschlossen werden.

Einwirkung von Ammoniak auf $C_6H_6O_3$.

Es war die überraschende Wahrnehmung von der in wässrigem Ammoniak ausserordentlich leicht erfolgenden Lösung der Verbindung $C_6H_6O_3$ gemacht worden, im Gegensatze zu der Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkalien. Dampft man die ammoniakalische Lösung auf dem Wasserbade ein, bis das überschüssige Ammoniak verjagt ist, nimmt dann die Schale vom Wasserbade weg, so zeigen sich in kürzester Zeit schöne, weisse spiessige Krystalle. Dieselben sind nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier direkt analysenrein. Sie sind löslich in Wasser, Alkohol und können unter schwacher Zersetzung verdampft und sublimirt werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 113°.

Das Analysenresultat war folgendes:

0,1390 gr Substanz gaben 13,40 ccm Ngas bei 9,5° C. und 758,9 mm Bar.

0,1495 gr Substanz gaben 13,60 ccm Ngas bei 10,0° C. und 758,9 mm Bar.

0,1440 gr Substanz gaben 13,40 ccm Ngas bei 9,0° C. und 753,0 mm Bar.

0,0905 gr Substanz gaben 0,0495 gr H_2O und 0,1907 gr CO_2.

0,1083 gr Substanz gaben 0,0565 gr H_2O und 0,2268 gr CO_2.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_6H_7O_2N$
C	57,47	57,12	—	57,60%
H	6,08	5,80	—	5,60 „
O	—	—	—	—
N	11,55	10,90	11,09	11,20 „

Die Analyse ergab für die Ammoniakverbindung die empirische Formel $C_6H_7O_2N$, sie war aus $C_6H_6O_3$ und Ammoniak unter Wasseraustritt entstanden.

$$C_6H_6O_3 + NH_3 = C_6H_7O_2N + H_2O.$$

Einwirkung von Anilin auf $C_6H_6O_3$.

Ganz analog wie Ammoniak wirkt Anilin auf $C_6H_6O_3$. Letztere Verbindung ist unter bedeutender Wärmeentwickelung in Anilin löslich; erhitzt man die Lösung im Oelbad auf 180—190° C., so destillirt Wasser über. Nimmt man das Kölbchen aus dem Oelbad heraus und bringt das noch überschüssiges Anilin enthaltende Oel in den Exsiccator über Schwefelsäure, so erstarrt nach einigen Tagen das Ganze zu einer strahlig-krystallinischen Masse, welche man zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so ausserordentlich schöne, schwach hellgelb gefärbte Prismen von 96° C. Schmelzpunkt. Ihre Zusammensetzung ist folgende:

0,0985 gr Substanz gaben 0,0510 gr H_2O und 0,2593 gr CO_2.

0,1020 gr Substanz gaben 0,0560 gr H_2O und 0,2673 gr CO_2.

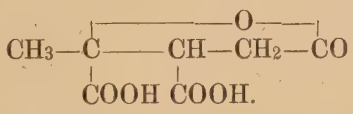
0,2270 gr Substanz gaben 13,15 ccm Ngas bei 8° C. und 751,0 mm Bar.

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{12}H_{11}O_2N$
C	71,77	71,47	—	71,65%
H	5,76	6,09	—	5,47 „
O	—	—	—	—
N	—	—	6,91	6,97 „

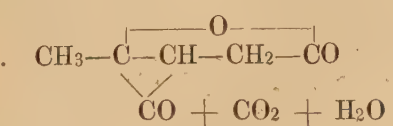
Die Analyse hatte als empirische Formel $C_{12}H_{11}O_2N$ ergeben, das Anilinderivat war dementsprechend ein unter Wasseraustritt entstandenes Condensationsprodukt.

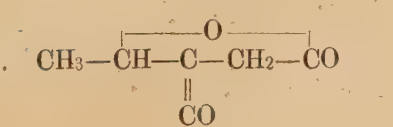
$$C_6H_6O_3 + C_6H_5NH_2 = C_{12}H_{11}O_2N + H_2O$$

Mit der Darstellung der soeben beschriebenen Derivate war jedoch die Constitution der Verbindung keineswegs aufgeklärt. Vielleicht konnte, um diesen Zweck zu erreichen, theoretische Speculation den einzuschlagenden Weg vorschreiben und es schien geboten auf die ursprüngliche Entstehung von $C_6H_6O_3$ aus dem β-γ-Dicarboxy-γ-Valerolacton zurückzugreifen. Letztere Verbindung besitzt folgende Constitution:



Es ergeben sich nun für die Ableitung der Verbindung $C_6H_6O_3$ aus $C_7H_8O_6$ vier Möglichkeiten:

I.  $= C_7H_8O_6$

II.  $= C_7H_8O_6$

III. $CH_3-CH-C=CH_2$

$CO \quad CO$

$O + CO_2 + H_2O = C_7H_8O_6$

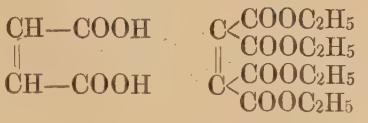
IV. $CH_3-C=\!=C-CH_3$

$CO \quad CO$

$O + CO_2 + H_2O = C_7H_8O_6$

Die beiden ersten Laktonformeln haben, wie durch die Nichtüberführbarkeit des Bariumsalzes in Lakton schon früher dargethan wurde, wenig Wahrscheinlichkeit, sodass nur die beiden letzten übrig bleiben. Verbindungen, deren Constitution sich durch diese Formeln ausdrücken liesse, würden bei ihrer Entstehung aus dem α-β-Dicarboxy-γ-Valerolakton neben Kohlensäure- und Wasserabspaltung gleichzeitig eine Verschiebung eines Wasserstoffatomes im Molekul bedingen. Solche Verschiebungen von Wasserstoffatomen in einer chemischen Verbindung unter dem Einflusse höherer Temperatur finden z. B. auch bei der trockenen Destillation der Citronensäure statt und die Isomerie der aus letzterer gewonnenen Ita-, Citra- und Mesakonsäure wird wohl lediglich durch die verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome in diesen Verbindungen hervorgerufen. Allerdings beansprucht diese Isomerie noch ein eingehenderes Studium der Constitution der genannten Säuren. So verwickelt wie bei der Citronensäure scheinen nun die Verhältnisse bei der trockenen Destillation des α-β-Dicarboxy-γ-Valerolactons nicht zu liegen, indem wie gezeigt worden ist, nur die Bildung eines einzigen Körpers erfolgt. Es wird leicht ersichtlich sein, dass auch die dritte der oben aufgestellten Formeln an grösserer Wahrscheinlichkeit verliert. Alle Versuche in der Kälte aus $C_6H_6O_3$ mittels Brom ein Additionsprodukt herzustellen hatten keinen Erfolg, was wohl schlecht mit Formel III in Einklang zu bringen ist.

Wenn wir dagegen bedenken, dass die Fumarsäure, der Dicarbontetracarbonsäureester: [1])



(Fumarsäure) (Dicarbontetracarbonsäureester)

und man könnte noch andere analog constituirte Verbindungen namhaft machen, nur schwierig oder keine Bromadditionsprodukte liefern, so muss man sich thatsächlich für die unter IV aufgestellte Formel entscheiden, nach welcher die Verbindung $C_6H_6O_3$ Dimethylfumarsäureanhydrid [2]) sein müsste. Ist aber dies richtig, so musste sich durch den Einfluss reduzirender Mittel daraus die symetrische Dimethylbernsteinsäure darstellen lassen.

Einwirkung reducirender Mittel auf $C_6H_6O_3$.

Das fragliche Dimethylfumarsäureanhydrid wurde in Wasser gelöst und ein grosser Ueberschuss von 4procentigem Natriumamalgam eingetragen. Als ich nach einigen Tagen die Reaktion für vollendet erachtete, wurde vom Quecksilber abgegossen, die filtrirte Lösung concentrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben schön ausgebildete vierseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 95° C. zurück, welche unschwer als die unveränderte Verbindung $C_6H_6O_3$ erkannt wurden. In alkalischer Lösung

---

[1]) *M. Conrad* und *M. Guthzeit* Annalen 214 pag. 77.

[2]) Dieser Name wurde von *Roser*, Bericht d. d. chem. Ges. XV. 1318, für eine aus den Mutterlaugen der Terebinsäure durch trockne Destillation erhaltenen Säure von der Zusammensetzung $C_6H_6O_3$ gewählt. Da diese mit der von mir unter $C_6H_6O_3$ beschriebenen Verbindung identisch ist, so habe ich den von *Roser* zuerst gebrauchten Namen beibehalten.

schien somit die Wasserstoffaddition unausführbar zu sein. Ich versuchte desshalb die Reduction in saurer Lösung.

$C_6H_6O_3$ wurde in Wasser suspendirt, ein grosser Ueberschuss von Zinkstaub zugegeben und nach und nach die zur Lösung des Zinks nothwendige Menge Schwefelsäure hinzugefügt. Nachdem alles Zink verschwunden war, wurde filtrirt und das schwefelsaure Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; der Aether wurde abdestillirt und eine schöne, weisse Krystallmasse erhalten. Diese aus Aether wiederholt umkrystallisirt, lieferte kleine, undeutliche, durchsichtige Prismen, welche bei 186–187° C. unter Entwickelung von Gasbläschen und Bildung eines Sublimats schmolzen. Die Gasbläschen rührten von sich abspaltendem Wasser her, wie sich durch Erhitzen einer grösseren Probe des Reduktionsproduktes im Oelbad erkennen liess. In die Vorlage ging nämlich Wasser und ein Oel über, während ein vorgelegter mit Barytwasser gefüllter Kugelapparat absolut ungetrübt blieb. Das Oel der Vorlage erstarrte alsbald krystallinisch. Die Analyse des Reduktionsproduktes ergab:
0,1843 gr Substanz lieferten 0,1130 gr H_2O und 0,3375 gr CO_2.
0,1417 gr Substanz lieferten 0,083 gr H_2O und 0,2540 gr CO_2.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{10}O_4$ Dimethylbernsteinsäure
C	49,94	48,91	49,32%
H	6,81	6,51	6,85 „
O	—	—	—

Wie erwähnt, liefert das Reduktionsprodukt beim Erhitzen über 200° C. im Oelbad ein krystallinisch, erstarrendes Oel, das aus Aether in schönen vierseitigen bei 87° C. schmelzenden Täfelchen erhalten werden kann und für das die Analyse folgende Zahlen ermittelte:
0,1723 gr Substanz gaben 0,0980 gr H_2O und 0,3547 gr CO_2.
0,1851 gr Substanz gaben 0,1050 gr H_2O und 0,3800 gr CO_2.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_6H_8O_3$
C	56,15	56,00	56,25%
H	6,32	6,30	6,25 „
O	—	—	—

Aus theoretischen Schlüssen war die Verbindung $C_6H_{10}O_4$ als symetrische Dimethylbernsteinsäure aufgefasst worden, $C_6H_8O_3$ müsste nach dem Resultat der Analyse das Anhydrid dieser Säure darstellen. Die symetrische Dimethylbernsteinsäure war nun bereits früher dargestellt; leider fand ich in den Beobachtungen *Hardtmuths*[1]) wenig Uebereinstimmendes mit den meinigen. Vor Allem erwähnt *Hardtmuth* nichts von der Leichtigkeit, mit welcher symetrische Dimethylbernsteinsäure ein Anhydrid zu bilden im Stande ist. Da die Arbeit *Hardtmuths* unvollständig geblieben war, versuchte ich diese Säure nochmals synthetisch auf anderem Wege herzustellen, ausgehend von dem von *C. A. Bischoff*[2]) aus Malonsäureester dargestellten Propenyltricarbonsäureester.

Darstellung der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure aus Malonsäureester.

Lässt man auf Natriummalonsäureester α-Brompropionsäureester einwirken, so erhält man nach *C. A. Bischoff* den Propenyltricarbonsäureester.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} NaCH.COOC_2H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOC_2H_5 \end{array} = NaBr + \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH\text{———}CH\text{—}COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad\;\; | \\ COOC_2H_5 \; COOC_2H_5 \end{array}$$

Dieser substituirte Malonsäureester vermag, wie alle analogen Verbindungen, nochmals Natrium aufzunehmen

---

[1]) Annalen 192 pag. 143.

[2]) Annalen 214 pag. 53.

und diese Natriumverbindung muss mit Jodmethyl den methylsubstituirten Propenyltricarbonsäureester liefern, wie folgende Formel veranschaulicht:

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad Na \\ | \quad\quad | \\ CH\text{———}C\text{-}COOC_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ COOC_2H_5 COOC_2H_5 \end{array} + JCH_3 = \begin{array}{l} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad\quad | \\ CH\text{———}C\text{-}COOC_2H_5 \\ | \quad\quad | \\ COOC_2H_5 COOC_2H_5 \end{array} + NaJ.$$

Den Propenyltricarbonsäureester erhält man aus folgenden Ingredienzien.

181 gr α-Brompropionsäureester.
23 gr Natrium
160 gr Malonsäureester

Gewöhnlich wurden $^1/_{10}$ Aquiv. in Arbeit genommen. Das Flüssigkeitsgemisch reagirte nach kurzer Zeit neutral. Der zurückgebildete Alkohol wurde auf dem Wasserbade abgedampft, der entstandene Propenyltricarbonsäureester mit Wasser ausgefällt, getrocknet und destillirt. Zur Methylirung des Esters wurden verarbeitet:

61 gr Propenyltricarbonsäureester
5,4 gr Natrium
100 gr Alkohol
33,3 gr Jodmethyl.

Zu dem gebildeten Natriumalkoholat wurde erst der Ester und hierauf das Jodmethyl zugegeben. Nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade reagirte die Flüssigkeit neutral. Der Alkohol wurde abdestillirt und der methylirte Propenyltricarbonsäureester mit Wasser abgeschieden. Derselbe stellte nach dem Trocknen eine bei 125 mm Druck bei 210° C. constant siedende, ziemlich dickflüssige Flüssigkeit dar, welche bei 15° C. das spec. Gewicht [1]) 1,0745 gegen Wasser von derselben Temperatur besass. Auch bei gewöhnlichem Luftdruck liess sich der methylirte Propenyltricarbonsäureester fast unzersetzt destilliren und eine bei

[1]) Mit der Westphal'schen Waage bestimmt.

268—271° C. aufgefangene Fraktion gab bei der Analyse folgende Zahlen:

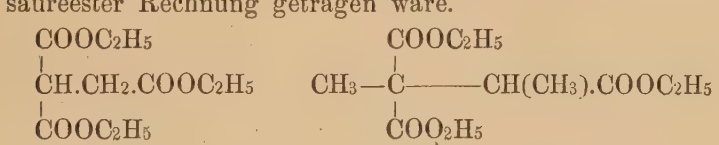
0,1345 gr Substanz gaben 0,0955 gr H_2O und 0,2775 gr CO_2
0,1300 gr Substanz gaben 0,0935 gr H_2O und 0,2710 gr CO_2

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{22}O_6$
C	56,27	56,85	56,94%
H	7,89	8,00	8,03 „
O	—	—	—

Für den methylirten Propenyltricarbonsäureester möchte ich den Namen:

α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäureester

vorschlagen, womit der nahen Beziehung seiner Constitution zu dem von *C. A. Bischoff*[1]) dargestellten Aethenyltricarbonsäureester Rechnung getragen wäre.



Aethenyltricarbonsäureester α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäureester.

Darstellung der α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure.

Zur Darstellung der Säure gibt man den Ester zu einer wässrigen concentrirten Kalilösung (das $1^1/_2$fache der zur Verseifung nothwendigen Menge KOH in der doppelten Menge H_2O gelöst), fügt soviel Alkohol zu, bis derselbe eben vollständig in Lösung gegangen und erhitzt am Rückflusskühler. Nach $^3/_4$stündigem Erhitzen ist die Verseifung beendigt und das Kaliumsalz der α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure hat sich als schweres Oel abgeschieden. Man verjagt den Alkohol, concentrirt das Flüssigkeitsgemisch, säuert an und schüttelt mit Aether aus. Beim Abdampfen des Aethers

[1]) Annalen 214 pag. 36.

erhält man reichliche Krystallisationen der Säure in schönem, weissem Zustande.

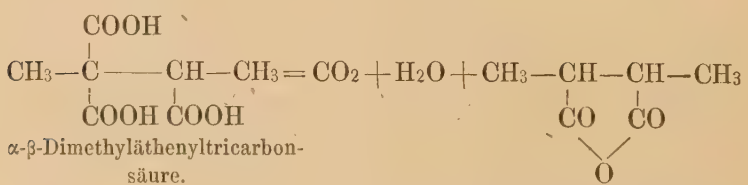
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2250 gr Substanz gaben 0,1110 gr H_2O und 0,3635 gr CO_2
0,1845 gr Substanz gaben 0,0880 gr H_2O und 0,2985 gr CO_2

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_{10}O_6$
C	44,06	44,12	44,21%
H	5,48	5,34	5,26 „
O	—	—	—

Wird die α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure im Oelbade längere Zeit auf 160° C. erhitzt, so destillirt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung Wasser über und im Kölbchen hinterbleibt ein schwach gelbliches Oel, das alsbald krystallinisch erstarrt. Der entstandene Krystallkuchen ist in warmem Aether löslich, bei dessen Verdunsten sich schöne, farblose, vierseitige Täfelchen abscheiden. In Wasser sind dieselben ziemlich schwer löslich und man erhält hieraus undeutliche Krystalle einer Verbindung von bedeutend höherem Schmelzpunkt.

Voraussichtlich waren die aus Aether erhaltenen Krystalle, das aus der α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure durch Kohlensäure und Wasserabspaltung erhaltene Anhydrid der symetrischen Dimethylbernsteinsäure, welches in Wasser gelöst, die Säure selbst liefern musste:



α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure.

Anhydrid der symetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Diese Voraussicht wurde durch die Analyse bestätigt. Wird das aus α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure durch Er-

hitzen auf 160° C. direkt erhaltene Produkt in wasserfreiem Aether gelöst, und zur Entfernung auch der letzten Spuren anhängender Säure mit stark geglühtem Kaliumcarbonat längere Zeit durchgeschüttelt, so erhält man aus der Lösung schön ausgebildete vierseitige Täfelchen, welche genau bei 87° C. schmelzen und bei der Analyse für Dimethylbernsteinsäureanhydrid stimmende Zahlen geben.

0,1120 gr Substanz gaben 0,0625 gr H_2O und 0,2300 gr CO_2
0,1150 gr Substanz gaben 0,0625 gr H_2O und 0,2365 gr CO_2

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_8O_3$
C	56,01	56,08	56,25%
H	6,20	6,04	6,25 „
O	—	—	—

Löst man das Anhydrid in Wasser und schüttelt mit Aether aus, so erhält man nach wiederholtem Umkrystallisiren farblose Krystalle von 186—187° C. Schmelzpunkt und bei der Analyse die für Dimethylbernsteinsäure sich berechnenden Werthe:

0,1580 gr Substanz gaben 0,0965 gr H_2O und 0,2850 gr CO_2
0,1435 gr Substanz gaben 0,0880 gr H_2O und 0,2610 gr CO_2

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_6H_{10}O_4$
C	49,20	49,60	49,32%
H	6,78	6,81	6,85 „
O	—	—	—

Wie schon früher angedeutet, hatte die Darstellung der Dimethylbernsteinsäure für mich den Zweck, das aus der Verbindung $C_6H_6O_3$ durch Reduktion erhaltene Produkt als solche zu charakterisiren. Diese Aufgabe war mir dadurch gelungen, dass ich auf verschiedenen Wegen zu Verbindungen von gleichen Eigenschaften gelangt war; die eine konnte ihrer synthetischen Bildung zufolge sicher als symetrische Dimethylbernsteinsäure betrachtet werden, demge-

mäss musste auch die andere auf anderem Wege dargestellte aber ganz gleiche Eigenschaften zeigende Säure damit identisch sein.

Ich verglich nun die durch Reduktion aus $C_6H_6O_3$ und aus α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure erhaltenen und als symetrische Dimethylbernsteinsäure angesprochenen Verbindungen nochmals neben einander im Schmelzröhrchen und konnte bemerken, dass beide Proben bei 186—187° C. schmolzen, indem sich bei dieser Temperatur Gasblasen unter Bildung eines Sublimates -- Dimethylbernsteinsäureanhydrid — entwickelten.

Die Uebereinstimmung der Anhydride war durch den Schmelzpunkt und ihre Eigenschaft in symetrische Dimethylbernsteinsäure überzugehen entschieden.

Salze der α-β-Dimethyläthenyltricarbonsäure.

Wird die Säure mit der theoretisch nothwendigen Menge Normalkalilauge genau neutralisirt, so erhält man auf Zusatz von:

Essigsaurem Blei $2(C_2H_3O_2)Pb$	einen weissen, voluminösen, amorphen Niederschlag.
Chlorcalcium $CaCl_2$	einen weissen, feinpulverigen Niederschlag.
Eisenchlorid Fe_2Cl_6	beim Erwärmen einen voluminösen, gelbbraunen Niederschlag.
Bariumchlorid $BaCl_2$	einen weissen, amorphen Niederschlag.
Kupfersulfat $CuSO_4$	keinen Niederschlag.

Das Bariumsalz ist weiss, amorph und schwer löslich. 0,3860 gr gaben 0,3405 gr $BaSO_4$ entsprechend 0,2002 gr Ba.

Berechnet für	Gefunden
$2(C_7H_7O_6)Ba_3$	
Ba = 52,36%	51,87%

Das Calciumsalz ist weiss, feinpulverig, amorph und in Wasser ziemlich löslich.

0,1415 gr gaben 0,0475 gr CaO entsprechend 0,0339 gr Ca.

Berechnet für	Gefunden
$2(C_7H_7O_6)Ca_3$	
Ca = 24,29%	23,96%

Salze der symetrischen Dimethylbernsteinsäure.

Löst man die Säure in der zur Neutralisation nothwendigen Menge Normalkalilauge, so erhält man auf Zusatz von:

Chlorcalcium $CaCl_2$	ein in schönen Prismen krystallisirendes Calciumsalz.
Chlorbarium $BaCl_2$	ein undeutlich, krystallinisches, feinpulveriges Bariumsalz.
Eisenchlorid Fe_2Cl_6	ein flockiges, gelbbraunes Eisensalz.
Kupfersulfat $CuSO_4$	ein lichtblaues, feinpulveriges Kupfersalz.
Bleiacetat $2(C_2H_3O_2)Pb$	ein undeutlich, krystallinisches, feinpulveriges Bleisalz.
Silbernitrat $AgNO_3$	ein weisses, krystallinisches Silbersalz.

Das Calciumsalz ist das charakteristischste:

0,2125 gr Substanz gaben 0,0350 gr H_2O und 0,1330 gr $CaSO_4$ entsprechend 0,0390 Ca.

0,1670 gr Substanz gaben 0,0275 gr H_2O und 0,0440 gr CaO entsprechend 0,0314 gr Ca.

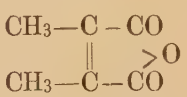
Berechnet für	Gefunden	
$C_6H_8O_4Ca + 2aq.$	I.	II.
H_2O = 16,36%	16,47	16,47%
Ca = 18,18 „	18,40	18,80 „

Das Silbersalz ist ein weisser, krystallinischer, lichtbeständiger Niederschlag.

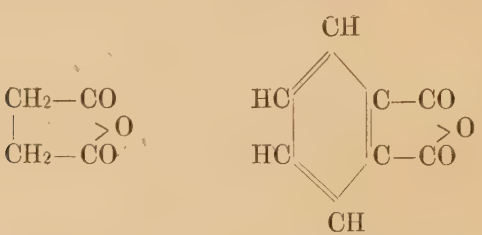
0,2435 gr gaben 0,1450 gr Ag. 0,3015 gr gaben 0,1800 gr Ag.

Berechnet für	Gefunden	
$C_6H_8O_4Ag_2$	I.	II.
Ag = 60,00%	59,70	59,55%.

Wie durch die früher mitgetheilten Versuche hervorgeht, ist die Verbindung $C_6H_6O_3$ als Dimethylfumarsäureanhydrid identifizirt worden und besitzt demnach folgende Constitution:



Es wurde auf Seite 19 und 20 gezeigt, dass diese Verbindung durch die Einwirkung von wässrigem Ammoniak und von Anilin in schön krystallisirende Stickstoffverbindungen übergeführt werden kann. Die Aehnlichkeit der Constitution des Dimethylfumarsäureanhydrids mit dem Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid



Bernsteinsäureanhydrid; Phtalsäureanhydrid.

derzufolge die drei genannten Verbindungen als γ-Laktone aufzufassen sind, berechtigt zur Annahme, dass bei mit

Dimethylfumarsäureanhydrid ausgeführten hydrolytischen Condensationen auch das an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffatom das reaktionsfähige sei. Will man daher die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf Dimethylfumarsäureanhydrid durch aufgelöste Formeln ausdrücken, so erhält man:

$$\begin{matrix} CH_3—C—CO \\ \| \quad >O \\ CH_3—C—CO \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} CH_3—C—C=NH \\ \| \quad >O \\ CH_3—C—CO \end{matrix} + H_2O$$

Dimethylfumarsäureimid,

$$\begin{matrix} CH_3—C—CO \\ \| \quad >O \\ CH_3—C—CO \end{matrix} + NH_2C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3—C—C=NC_6H_5 \\ \| \quad >O \\ CH_3—C—CO \end{matrix} + H_2O$$

Dimethylfumarsäureanilid.

Allgemeine Betrachtungen.

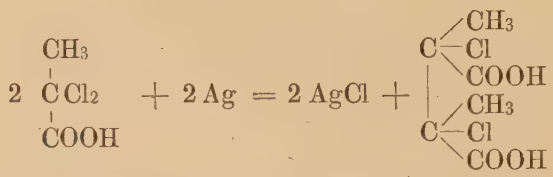
Die von mir im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen gilt es nun, mit schon früher bekannt gewordenen in Zusammenhang zu bringen, und demnach in der Literatur Umschau nach ähnlichen Körpern zu halten. In näheren Beziehungen zu den von mir dargestellten Verbindungen könnte zunächst die von *Bode* und *Wichelhaus* [1]) und später *Limpricht* [2]) aus der Chlormuconsäure mit Natriumamalgam dargestellte Hydromuconsäure stehen. Dieselbe hat die Formel $C_6H_8O_4$, also diejenige des Hydrates des Dimethylfumarsäureanhydrids. Da letzteres aber nicht existirt, die Hydromuconsäure bei der Reduktion in *Adipinsäure* und nicht in *symetrische Dimethylbernsteinsäure* übergeht, so kann die lediglich in ihren Salzen vorhandene *Dimethylfumarsäure* nur isomer mit der Hydromuconsäure sein.

---

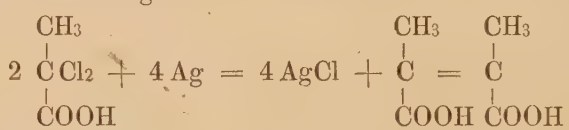
[1]) Annalen 132 pag. 98.

[2]) Annalen 165 pag. 263.

H. Beckurts und *R. Otto*[1]) haben auf α-Dichlorpropionsäure molekulares Silber einwirken lassen. Sie erhalten aus je zwei Molekulen dieser Säure eine schön krystallisirende bei 185° C. schmelzende Substanz, welche die Zusammensetzung einer symetrischen Dimethyldichlorbernsteinsäure besitzt:



Durch nascirenden Wasserstoff wird dieselbe in eine bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, chlorfreie Säure übergeführt, welche aller Erwartung nach symetrische Dimethylbernsteinsäure sein müsste, doch nicht die dieser zukommenden Eigenschaften besitzt. Ferner liessen sie auf je zwei Molekule α-Dichlorpropionsäure zwei Molekule Silber einwirken. Es resultirt eine dickflüssige Säure, die sie für isomer mit der Hydromuconsäure halten und folgendermassen enstanden glauben:



Da nach meinen Versuchen das Dimethylfumarsäureanhydrid wohl charakterisirt und als Säure nicht bekannt ist, wird der Verlauf der Reaktion im angedeuteten Sinne unwahrscheinlich.

Ueberraschend ist die Uebereinstimmung des Verhaltens des von *Reimer*[2]) dargestellten *Diphenylfumarsäureanhydrids* mit dem *Dimethylfumarsäureanhydrid*. Lässt man Brom auf Benzylcyanid bei 150—160° einwirken, so erhält man nach *Reimer* das *Dicyanstilben* von der Formel:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. X. 1503.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. XIII. 742.

$$C_6H_5—C—CN$$
$$\|$$
$$C_6H_5—C—CN.$$

Dieses liefert bei der Verseifung mit Kalihydrat und nachherigem Ansäuern nicht die zu erwartende Diphenylfumarsäure, sondern deren Anhydrid.

Die Säure selbst ist nicht existenzfähig und alle Versuche sie aus den Salzen abzuscheiden, führen stets zum Anhydrid. Die Anhydridnatur des Diphenylfumarsäureanhydrids zeigt sich in der Schwerlöslichkeit in kohlensauren Alkalien. Versetzt man seine alkoholische Lösung mit Eisenchlorid, so erhält man beim Erwärmen eine blutrothe Färbung und schliesslich einen amorphen, rothen Niederschlag. Mit Brom scheint es sich nicht direkt zu verbinden, wenigstens wird eine Lösung in Schwefelkohlenstoff durch Brom nicht verändert.

Alle diese Erscheinungen hat man Gelegenheit auch bei dem Dimethylfumarsänreanhydrid zu beobachten und können dieselben als gute Stützen analoger Constitution beider Verbindungen betrachtet werden.

Durch die Darstellung des Dimethylfumarsäureanhydrids aus einer Verbindung von bekannter Zusammensetzung, ferner durch den als geliefert zu erachtenden Beweis, demzufolge die als Dimethylfumarsäureanhydrid angesprochene Substanz, wirklich auch die einer solchen zukommende Constitution besitzt, ergeben sich Thatsachen, welche auf unsere Anschauung über die Constitution einiger anderer, wichtiger chemischer Verbindungen ein ganz neues Licht werfen und von wesentlichem Einfluss sein dürften.

Durch Einwirkung von Wasserstoff auf die Lösung von cinchomeronsaurem Natrium erhält man aus der *Cinchomeronsäure*[1]) unter Ammoniakabspaltung, Wasser- und Wasserstoffaufnahme eine neue stickstofffreie Säure. Diese,

---

[1]) *H. Weidel* und *R. Brix* Monatshefte f. Ch. III. 603.

die *Cinchonsäure*[1]), geht bei der trocknen Destillation in das prächtig krystallisirende Pyrocinchonsäureanhydrid — $C_6H_6O_3$ — über. Die Cinchomeronsäure erhält man aus *Pyridintricarbonsäure*[2]) durch Abspaltung von Kohlensäure und diese endlich entsteht durch Oxydation der *Cinchoninsäure*, welche ihrerseits aus dem *Cinchonin*[3]) mittels Chromsäure dargestellt wird.

Die Cinchonsäure hat die Zusammensetzung $C_7H_8O_6$ und liefert, wie erwähnt, bei der trocknen Destillation unter Kohlensäure und Wasserverlust das Pyrocinchonsäureanhydrid:

$$C_7H_8O_6 = CO_2 + H_2O + C_6H_6O_3\,^4).$$

Sofort fällt hier die Uebereinstimmung der empirischen Zusammensetzung und des Verhaltens in der Hitze von *Cinchonsäure* und β-γ-*Dicarboxy*-γ-*Valerolakton* auf und der Gedanke an die Identität beider Verbindungen liegt sehr nahe. Dieselben sind jedoch nicht identisch, sondern nur isomer, denn darauf deuten die von *Weidel* und *Brix*[5]) angegebenen Eigenschaften der Cinchonsäure hin, welche mit denen des β-γ-Dicarboxy-γ-Valerolactons nicht übereinstimmen. Das Pyrocinchonsäureanhydrid dagegen stimmt in allen Eigenschaften mit dem auf dieselbe Weise gewonnenen *Dimethylfumarsäureanhydrid* überein. Aus isomeren Verbindungen derivirt daher dasselbe Zersetzungsprodukt. Vergleicht man die von *Weidel* und *Brix* für das Pyrocinchonsäureanhydrid angegebenen und die von mir für das Dimethylfumarsäureanhydrid gefundenen Eigenschaften, so bleibt jeder Zweifel an ihrer Identität ausgeschlossen. Das Gleiche

---

[1]) Zur Kenntniss der Cinchonsäure und Pyrocinchonsäure von Dr. *H. Weidel* und *R. Brix;* Monatshefte f. Ch. III. 603.

[2]) *S. Hoogewerff* und *W. A. von Dorp*; Ann. 204 pag. 94, 106, 113.

[3]) ebendaselbst.

[4]) *H. Weidel* und *R. Brix* Monatshefte f. Ch. III. 603.

[5]) Monatshefte f. Ch. III. 603.

gilt für die von beiden sich ableitenden Salze etc. Durch Reduktion mit Natriumamalgam in der Wärme, erhalten *Weidel* und *Brix*[1]) aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid eine neue Säure vom Schmelzpunkt 189° C., die sie für *Adipinsäure* halten. Die geschmolzene und wieder erstarrte Säure schmilzt bei 151—153° C.

Bei meinen Reduktionsversuchen hatte ich mit Natriumamalgam in der Kälte operirt und kein fassbares Reduktionsprodukt erhalten können. In saurer Lösung dagegen erhielt ich symetrische Dimethylbernsteinsäure vom Schmelzpunkt 187° C. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die *Weidel*'- und *Brix*'sche Säure vom Schmelzpunkt 189° C. symetrische Dimethylbernsteinsäure ist. Da letztere Verbindung sich leicht verändert und unter Wasseraustritt das Anhydrid bildet, so deutet der Schmelzpunkt 151—153° C. wohl auf ein Gemenge von Säure und Anhydrid hin.

Ist diese Ansicht richtig, so sind die von *Weidel* und *Brix*[2]) für die *Pyrocinchonsäure, Cinchonsäure, Cinchomeronsäure* angenommenen Formeln nicht mehr haltbar, da hiernach das Reduktionsprodukt der Pyrocinchonsäure *normale Adipinsäure* sein müsste. Sobald nun der definitive Beweis geliefert sein wird, dass Hydropyrocinchonsäure $C_6H_{10}O_4$ wirklich nichts anderes als symetrische Dimethylbernsteinsäure ist, werden sich interessante Schlüsse, auf die Constitution der genannten drei Verbindungen und möglicherweise auf die Art der Entstehung einiger Chininabkömmlinge ziehen lassen. Die Aufklärung dieser Verhältnisse durch Reduktion der Pyrocinchonsäure nach dem von mir Seite 23 mitgetheilten Verfahren und die Darstellung grösserer Mengen Dimethylbernsteinsäure aus Malonsäureester zum Vergleiche, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. *C. A. Bischoff* begonnen und

---

[1]) Monatshefte f. Ch. III. 603.

[2]) ebendaselbst.

behalten wir uns eine eingehende Diskussion der Ansichten der oben genannten Forscher bis zum Abschluss unserer Versuche vor.

Durch die Darstellung des *Dimethylfumarsäureanhydrids*, der *symetrischen Dimethylbernsteinsäure* und *ihres Anhydrids* wird eine Reihe von Verbindungen vervollständigt, die näher zu vergleichen von Interesse sein dürfte:

Bernsteinsäure

CH_2-COOH
$|$ Fp. 180°
CH_2-COOH

Anhydrid

CH_2-CO
$|$ $>O$ Fp. 120°
CH_2-CO

Brenzweinsäure
(Monomethylbernsteinsäure)

$CH_3-CH-COOH$
$|$ Fp. 112°
CH_2-COOH

Anhydrid

$CH_3-CH-CO$
$|$ $>O$ Sp. 244,9° C.
CH_2-CO

bildet allmählich wieder Brenzweinsäure.

Dimethylbernsteinsäure

$CH_3-CH-COOH$
$|$ Fp. 186–187° C.
$CH_3-CH-COOH$

schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung

Anhydrid

$CH_3-CH-CO$
$|$ $>O$ Fp. 87° C.
$CH_3-CH-CO$

verwandelt an der Luft sich wieder in die Säure.

Fumarsäure

$CH-COOH$
$\|$
$CH-COOH$

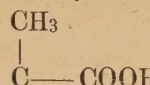
schmilzt schwierig

=

Maleïnsäureanhydrid

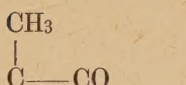
$CH-CO$
$\|$ $>O$ Fp. 53° Sp. 202°
$C-CO$

Citraconsäure
(Monomethylfumarsäure)



Fp. 80°

Anhydrid



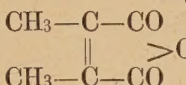
Sp. 213—214° C.

verbindet sich mit Wasser leicht zur Säure.

Dimethylfumarsäure

fehlt.

Anhydrid



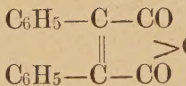
Fp. 95° C.

Sp. 223°.

Diphenylfumarsäure

fehlt.

Anhydrid



Fp. 155° C.